

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002146534  
PUBLICATION DATE : 22-05-02

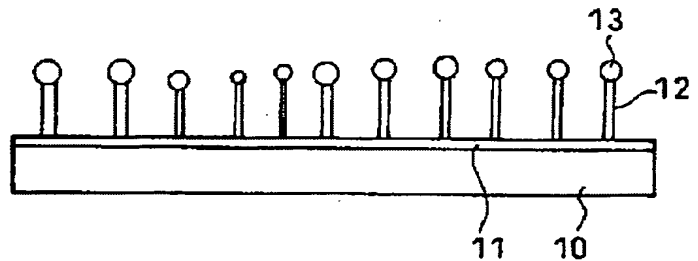
APPLICATION DATE : 14-11-00  
APPLICATION NUMBER : 2000346358

APPLICANT : NEW JAPAN RADIO CO LTD;

INVENTOR : NAGATE TAKASHI;

INT.CL. : C23C 16/26 B82B 1/00 B82B 3/00  
C01B 31/02 D01F 9/127 H01J 9/02

TITLE : METHOD FOR PRODUCING CARBON  
NANOTUBE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To array carbon nanotubes at a high density so as to be made uniform in a planar manner and to easily control their arrays.

SOLUTION: Ni is vapor deposited on a thin film 11 of carbon deposited on either of the planes of a heat resistant insulation substrate 10 to form an Ni superthin layer. The Ni superthin layer and the heat resistant insulation substrate 10 are electrified by corona discharge. After that, the Ni superthin layer is heated and melted into a state where the Ni superfine grains are mutually separated. Thereafter, the temperatures of the heat resistant insulation substrate 10 and the Ni superfine grains are reduced to condense the Ni superfine grains, so that they are stuck to the heat resistant insulation substrate 10. Next, the heat resistant insulation substrate 10 and the Ni superfine grains 13 are destaticized. Finally, carbon is fed to the heat resistant insulation substrate 10 and the Ni superfine grains 13 by a vapor growth method to obtain carbon nanotubes 12 containing the Ni fine grains 13 on the tip parts.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146534

(P2002-146534A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 K 0 3 0
		3/00	4 L 0 3 7
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-346358(P2000-346358)

(22) 出願日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(71) 出願人 000191238

新日本無線株式会社

東京都中央区日本橋横山町3番10号

(72) 発明者 木村 親夫

埼玉県上福岡市福岡二丁目1番1号 新日

本無線株式会社川越製作所内

(72) 発明者 長手 隆

埼玉県上福岡市福岡二丁目1番1号 新日

本無線株式会社川越製作所内

(74) 代理人 100099818

弁理士 安孫子 勉

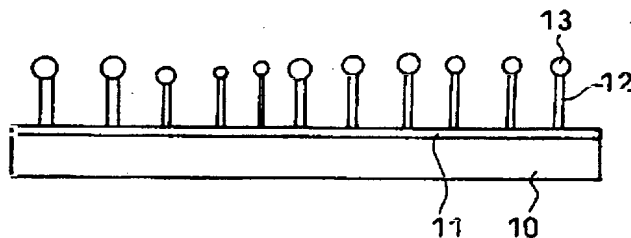
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを平面的に均一に高密度で配することができ、その配列状態を容易に制御することができるようにする。

【解決手段】 耐熱性絶縁基板10一方の平面上に形成された炭素の薄膜11上に、Niを蒸着してNi超薄層を形成し、そのNi超薄層及び耐熱性絶縁基板10をコロナ放電により帯電させた後、Ni超薄層を加熱溶融して、Ni超微粒子を互いに離間した状態とし、その後、耐熱性絶縁基板10及びNi超微粒子の温度を下げて、Ni超微粒子を凝結させることで耐熱性絶縁基板10に固着させ、次いで、耐熱性絶縁基板10及びNi超微粒子13の除電を行い、最後に、耐熱性絶縁基板10及びNi超微粒子13に気相成長法により炭素を供給してNi超微粒子13を先端部に有するカーボンナノチューブ12を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁基板上に鉄族金属の金属超薄層を形成し、

前記絶縁基板及び前記金属超薄層に静電気を帯電させ、前記金属超薄層を加熱溶解して、前記絶縁基板上に前記金属超薄層を構成する金属の超微粒子を互いに離間した状態に形成し、

前記金属の超微粒子及び前記絶縁基板の温度を下げて前記超微粒子を凝結させることで前記絶縁基板に固着させ、

前記絶縁基板及び前記超微粒子の除電を行い、

前記絶縁基板及び前記超微粒子に気相成長法により炭素を供給して前記金属超微粒子を先端部に有するカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記鉄族金属は、Niであることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記絶縁基板は、一方の平面側に導電性を有する導電性ガラスが形成されてなることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 前記絶縁基板は、その一方の平面側に炭素の薄層が予め形成されてなることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界放出電源材料等に用いられるカーボンナノチューブの製造方法に係り、特に、配列性や制御性等の向上を図ったカーボンナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】真空中に配設されて電子を放出する部材としての電界放出電源材料としては種々なるものがあるが、近年、遷移金属炭化物やカーボンナノチューブ等の炭素系材料がその特性等の観点から注目されている。カーボンナノチューブは、グラファイト状炭素原子面を丸め、それが円周方向に1個又は数個入れ子状に配列されたチューブ状の構造を有しており、直径はナノメートルオーダーで、結晶構造は炭素6員環が螺旋状に配列され、先端は6個の炭素5員環構造が配されて閉じた構造になっているものである。

【0003】このような構造を有するカーボンナノチューブは、高い電気伝導度や大きな磁気抵抗を有すると共に、トランジスタ動作やアクチュエータ動作を発揮し、さらには、電界放射型電子源としての機能を果たし、また、ガス吸蔵を行うなどの特異な特性を有することが実証されている。多層構造に形成されてなるカーボンナノチューブを電界放射型電子源として使用した電子表示管

への応用では、わずかな電界を印加すると電子を放出することができ、加熱の必要がなくいわゆる省エネルギーで、放出電子のエネルギー幅が狭く、しかも、高電流密度と高輝度の集束電子発生条件を備えた電子表示管を実現できるので、例えば、フラットパネルディスプレイへの応用が期待できる。

【0004】また、カーボンナノチューブとグラファイトを、エチレン( $C_2H_4$ )雰囲気中(例えば $1 \times 10^{-4}$  Pa程度)において $600 \sim 650^\circ C$ 程度で加熱し、針状のNi(面方向111)の先端にスポット状のカーボンナノチップを形成する技術も提案されている。このようなNi粒子先端に成長させたカーボンナノチューブは、電界中においてNi粒子と一体的に電子を放射する電界放射電子源としての利用が期待されている。ところで、このようなカーボンナノチューブの構造的特徴を生かし、電界電子放出をより効率良くするためには、カーボンナノチューブを一方向に、かつ平面的に均一にしかも高密度で配した素子の形成が有効であると考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、カーボンナノチューブは掴んだり、揃えたりすることが難しいため、その製造に関しては、カーボンナノチューブを平面的に均一に高密度で配向性よく制御でき、しかも再現性の良い製造方法が皆無であるという実状にある。カーボンナノチューブを生成する際には、種とも言うべき金属の超微粒子を生成する方法としては、金属塩溶液の加水分解による方法、金属アルコキシドをアルコール溶液中で加水分解する方法、金属塩溶液の酸化還元による方法、金属化合物の分解反応を利用する方法などの反応相を液相として合成する方法や、エアロゾル法などの反応相を気相として合成する方法が知られているが、これらの方法で生成したばらばらの状態の金属の超微粒子を2次元的に平面配列する手段として、現実的な適当な方法がない。このように、カーボンナノチューブを掴んだり、落としたり、揃えたりする制御技術が確立されていないという問題があった。これまでに、固体化学反応を利用して、異物質材料にカーボンナノチューブを接合することに成功した例もあるが、この例においても先のような制御技術が充分には確立されたものではない。

【0006】本発明は、上記実状に鑑みてなされたもので、カーボンナノチューブを平面的に均一に高密度で配することのできるカーボンナノチューブの製造方法を提供するものである。本発明の他の目的は、カーボンナノチューブの成長の際の種となる超微粒子のサイズやその配列状態を容易に制御することができるカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、カーボンナノチューブを利用したフラットパネルディスプレイの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、絶縁基板上に鉄族金属の金属超薄層を形成し、前記絶縁基板及び前記金属超薄層に静電気を帯電させ、前記金属超薄層を加熱溶解して、前記絶縁基板上に前記金属超薄層を構成する金属の超微粒子を互いに離間した状態に形成し、前記金属の超微粒子及び前記絶縁基板の温度を下げて前記超微粒子を凝結させることで前記絶縁基板に固着させ、前記絶縁基板及び前記超微粒子の除電を行い、前記絶縁基板及び前記超微粒子に気相成長法により炭素を供給して前記金属超微粒子を先端部に有するカーボンナノチューブを形成するよう構成されてなるものである。

【0008】かかる構成においては、カーボンナノチューブを生成する際の種となるべき金属の微粒子を同じ極の電荷に帯電させた状態で溶解状態とすることで、同極電荷同士の反発力に伴い微粒子が均一に配列され、その後の冷却により微粒子が均一に配列された状態で固体化されるので、この状態で炭素を加熱供給することで、従来と異なり、平面的に均一に高密度で配されたカーボンナノチューブを容易に得ることができるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1乃至図3を参照しつつ説明する。なお、以下に説明する部材、配置等は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨の範囲内で種々改変することができるものである。最初に、本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法を実施するに適した製造装置の構成例について、図1を参照しつつ説明する。この製造装置Sは、前処理部101と後処理部102とに大別されて構成されて、後述するようにしてカーボンナノチューブを形成するに適したものとなっているものである。前処理部101は、絶縁基板供給部1と、金属蒸着部2と、コロナ放電機構部3と、加熱溶解部4と、基板冷却・帯電除去部5と、中間基板排出部6とを具備して構成されたものとなっている。一方、後処理部102は、中間基板供給部7と、炭素供給加熱部8と、成長基板排出部9とを有してなるものとなっている。本発明の実施の形態におけるこの製造装置Sを、前処理部101と後処理部102とから構成されるようにし、特に、前処理部101から一旦、後述するように中間処理状態における耐熱性絶縁基板10を取り出し、後処理部102の中間基板供給部7へ供給し、炭素の加熱供給によるカーボンナノチューブの成長を行わしめるようにしたのは、この後処理部102における処理工程では耐熱性絶縁基板10の取り扱いが、前処理部101に比してさらに重要となることを考慮したためである。この製造装置Sの各部の動作、機能等については、次述するカーボンナノチューブの製造手順において明らかにすることとする。

【0010】以下、図1乃至図3を参照しつつ上述した構成を有してなる製造装置Sを用いたカーボンナノチューブの製造手順について説明することとする。まず、 $Y_2O_3$  やBNなどの耐熱性セラミックスを用いて平板状に形成された平滑な耐熱性絶縁基板10（図2参照）を用意する。この耐熱性絶縁基板10は、その一方の平面（カーボンナノチューブを生成する側の面）に、炭素の薄層11を化学蒸着法等により予め極薄く（例えば0.1 $\mu m$ 程度）形成したものとするのが好適であるが、この炭素の薄層11がない状態であってもよい。次いで、この耐熱性絶縁基板10を絶縁基板供給部1から装置S内へ供給する。耐熱性絶縁基板10は、金属蒸着部2に位置せしめられて、ここで例えば、Niのような鉄族金属を蒸着により（又はスパッタやメッキ法により）炭素の薄層11上に（又は耐熱性絶縁基板10の地肌に直接に）数10nm程度の膜厚で形成する（以下、このNi蒸着膜をNi超薄層と言う）。

【0011】上述のようなNi超薄層の形成終了後、耐熱性絶縁基板10をコロナ放電機構部3へ移し、コロナ放電により正又は負の電荷を帯電させる。このコロナ放電機構部3におけるコロナ放電によるコロナ帯電の方法としては、帯電させるべき対象物（この発明の実施の形態においては耐熱性絶縁基板10）の表面に、所定の間隔を隔ててステンレス細線やタングス細線などを対向配置し、これに所要の極性で4〜8kV程度の直流高電圧を印加してコロナ放電を行わしめ、対象物の表面に帯電電荷密度 $10^{-4} \sim 10^{-3} C/m^2$ 程度の電荷を帯電させるようにするのが好適である。なお、コロナ放電に代えて、高電圧を加圧する方法でもよい。次に、上述のように電荷が帯電された状態の耐熱性絶縁基板10を、加熱・溶解部4において、不活性ガス中で加熱して先に蒸着されたNiを溶解させる。これによりNiは、耐熱性絶縁基板10の表面が滑り易いために凝集し難くなり、さらに、ほぼ均一な大きさの微少なNi超微粒子14として（図3参照）電荷を有した状態で表面張力によって凝集しようとするが、各々の溶けたNi超微粒子14が正又は負のいずれか一方の電荷を有しているため互いに反発し合い、一定の間隔で耐熱性絶縁基板10上に配置された状態となる。

【0012】次に、上述のような状態の耐熱性絶縁基板10を基板冷却・帯電除去部5へ移し、耐熱性絶縁基板10全体を冷却してその温度を低下させると共に、帯電電荷の除去（除電）を行う。これにより、耐熱性絶縁基板10上には、Ni超微粒子が配置された状態となり、耐熱性絶縁基板10は、一旦、中間基板排出部6から排出されることとなる。次いで、中間基板排出部6から排出された耐熱性絶縁基板10を、中間基板供給部7へ供給すると、耐熱性絶縁基板10は、炭素供給加熱部8へ位置せしめられる。そして、耐熱性絶縁基板10は、炭素供給加熱部8において、炭素が気相状態から供給加熱

され、それにより、Ni超微粒子13を先端部とし、しかも、平面的に一定の間隔で配置された状態のカーボンナノチューブ12が得られることとなり(図2参照)、成長基板排出部9よりカーボンナノチューブ12が形成された耐熱性絶縁基板10を取り出すことができる。なお、ここで、炭素の供給方法については、公知の針状結晶等を成長させる技術である炭化水素の熱分解による気相成長法(化学蒸着法CVD)や炭化水素をプラズマ放電で励起し反応を促進させるプラズマCVDが好適であり、これにより、カーボンナノチューブ形成に必要な炭素を供給することにより、Ni超微粒子を種にしてカーボンナノチューブを成長させることが可能となる。これは、Ni超微粒子と炭素は、所定の温度で決まる平衡状態の組成を維持しようとするため、Ni超微粒子の部分から、供給された炭素が余分としてはきだされて、カーボンナノチューブが成長されてゆくものである。

【0013】なお、上述した発明の実施の形態においては、耐熱性絶縁基板10を用い、これにカーボンナノチューブを形成するようにしたが、耐熱性絶縁基板10に限定される必要はなく、例えば、耐熱性絶縁基板10に代えて導電性を有する導電性ガラス基板を用いてもよく、上述したと同様な工程処理によりNi超微粒子を先端に形成したカーボンナノチューブを得ることができる。ここで、導電性を有する導電性ガラス基板は、耐熱性絶縁ガラス板上に、例えばITO(Indium Tin Oxide)等の導電性物質をスプレー法やゾルゲル法等で塗布後、焼成することにより得ることができるものである。このような導電性ガラス基板を用いることにより、各々のカーボンナノチューブに対して電圧を供給するための配線を基板上に個別に別途形成する必要がないフラットパネルディスプレイを形成することが可能となる。

【0014】また、本発明の実施の形態で説明したように耐熱性絶縁基板10の表面に予め、炭素の薄膜11を形成した場合には、これをフラットパネルディスプレイとして用いる場合には、上述の導電性ガラス基板と同様に、各々のカーボンナノチューブに対して電圧を供給するための配線を基板上に個別に別途形成する必要がないものとなる。また、上述した一連の工程を繰り返すことにより、カーボンナノチューブを電界放射源としたフラットパネルディスプレイを、連続的に得ることができることとなる。さらに、金属蒸着部2における金属蒸着層の厚さと、コロナ放電機構部3におけるコロナ放電による静電気帯電量を適宜変えることにより、超微粒子(本発明の実施の形態においてはNi超微粒子)のサイズ及

び絶縁基板上的超微粒子の配列状態を制御することが可能である。また、Niの代わりにFe、Coなどの鉄族金属であっても良い。

#### 【0015】

【発明の効果】以上、述べたように、本発明によれば、絶縁基板に形成された金属蒸着層に電荷を与えて熔融状態とし、その後、冷却して固体化するため、熔融状態において金属微粒子が帯電電荷による反発力による均一な配列状態とされた後に固体化されることとなり、その後の炭素の加熱供給により、従来と異なり、平面的に均一に高密度で配されたカーボンナノチューブを容易に得ることができるという効果を奏するものである。また、絶縁基板に形成する金属蒸着層の厚さと帯電電荷量を制御することで、金属超微粒子のサイズとその配列状態を容易に制御でき、従来と異なり、高品質のカーボンナノチューブを提供することができるという効果を奏するものである。さらに、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法によりカーボンナノチューブを電界放射源としたフラットディスプレイ表示部を容易に形成することができるという効果を奏するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法の実施に適した製造装置の構成例を示す構成図である。

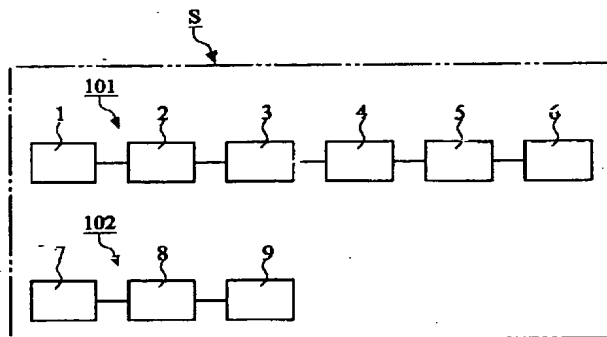
【図2】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法により形成されたカーボンナノチューブの例を示す模式図である。

【図3】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法におけるNi超微粒子の熔融状態を示す模式図である。

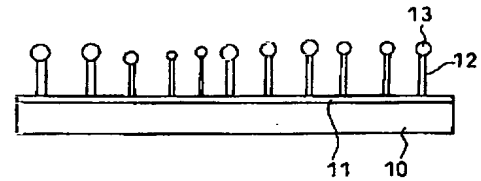
#### 【符号の説明】

- 1…絶縁基板供給部
- 2…金属蒸着部
- 3…コロナ放電機構部
- 4…加熱熔融部
- 5…基板冷却・帯電除去部
- 6…中間基板排出部
- 7…中間基板供給部
- 8…炭素供給加熱部
- 9…成長基板排出部
- 10…耐熱性絶縁基板
- 11…炭素の薄膜
- 12…カーボンナノチューブ
- 13…Ni超微粒子
- 14…熔融状態のNi超微粒子

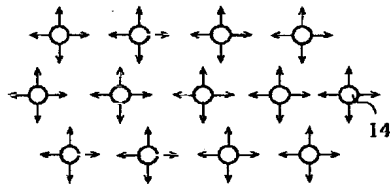
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

B

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CC06

4K030 AA09 BA27 CA06 CA12 DA01

LA11

4L037 CS04 CT05 CT49 FA02 PA06

PA07 UA04